

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08264835 A**

(43) Date of publication of application: **11.10.96**

(51) Int. Cl

H01L 33/00
H01L 21/205

(21) Application number: **07068047**

(22) Date of filing: **27.03.95**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor:
MIURA YASUNORI
MATSUBARA HIDEKI
MATSUSHIMA MASATO
SEKI HISASHI
KOKETSU AKINORI

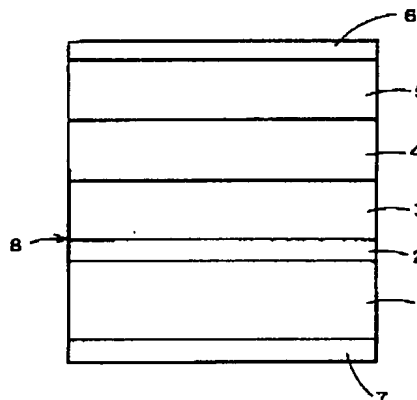
**(54) LIGHT EMITTING COMPOUND
SEMICONDUCTOR ELEMENT AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a high performance light emitting compound semiconductor element and a method capable of manufacturing industrially the light emitting element.

CONSTITUTION: The light emitting element comprises a GaAs substrate 1, a 10 to 80nm - thick GaN buffer layer 2 formed on the substrate 1, an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (provided that $0.2 \leq x < 1$) epitaxial layer 3 formed on the layer 2, a mismatching surface 8 which is positioned on the interface between the layers 2 and 3, a luminous layer 4 formed on the layer 3 and a clad layer 5 formed on the layer 4. The layer 2 is formed at a first temperature by an organometallic chloride vapor phase epitaxy growth method and the layer 3 is formed at a second temperature higher than the first temperature.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264835

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) IntCl.⁶

H01L 33/00
21/205

識別記号

庁内整理番号

F I

H01L 33/00
21/205

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-68047

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 三浦 祥紀

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松原 秀樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松島 政人

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

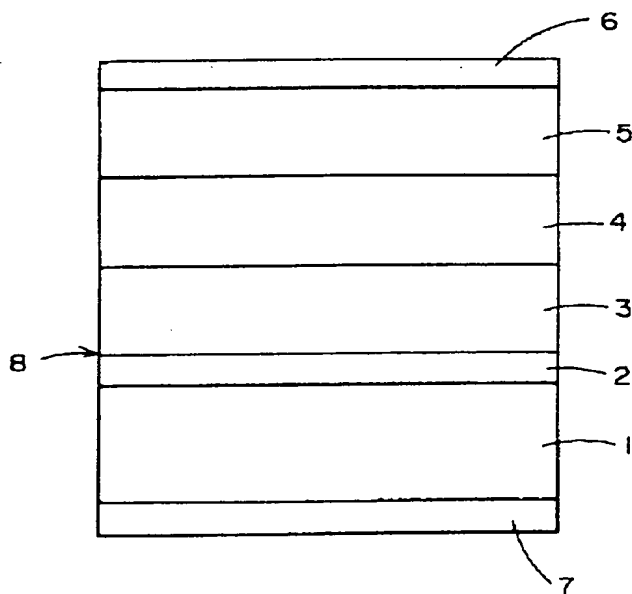
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高性能の化合物半導体発光素子およびそれを工業的に製造できる方法を提供する。

【構成】 GaAs基板1と、基板1上に形成された厚さが10nm～80nmのGaNからなるバッファ層2と、バッファ層2上に形成された $Al_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0 \leq x < 1$) からなるエピタキシャル層3と、バッファ層2とエピタキシャル層3との界面に位置する不整合面8と、エピタキシャル層3上に形成された発光層4と、発光層4上に形成されたクラッド層5とを含む。バッファ層2は、有機金属クロライド気相エピタキシ成長法により、第1の温度で形成され、エピタキシャル層3は、有機金属クロライド気相エピタキシ成長法により、第1の温度より高い第2の温度で形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaAs、GaP、InAsおよびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板と、前記基板上に形成された、厚さが10nm～80nmのGaNからなるバッファ層と、前記バッファ層上に形成された、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなるエピタキシャル層と、前記バッファ層と前記エピタキシャル層との界面に位置する不整合面と、前記エピタキシャル層上に形成された発光層と、前記発光層上に形成されたクラッド層とを含む、化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記エピタキシャル層は、第1の導電型を有する $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなり、

前記発光層は、 $In_yGa_{1-y}N$ （ただし、 $0 < y < 1$ ）からなり、

前記クラッド層は、前記第1の導電型と異なる第2の導電型を有する $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）からなることを特徴とする、請求項1記載の化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記バッファ層の厚さは、20nm～60nmである、請求項1または請求項2記載の化合物半導体発光素子。

【請求項4】 GaAs、GaP、InAsおよびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、第1の温度で、GaNからなるバッファ層を形成するステップと、前記バッファ層上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、前記第1の温度より高い第2の温度で、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなるエピタキシャル層を形成するステップと、前記エピタキシャル層上に、発光層を形成するステップと、前記発光層上に、クラッド層を形成するステップとを備える、化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記エピタキシャル層は、第1の導電型を有する $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなり、

前記発光層は、 $In_yGa_{1-y}N$ （ただし、 $0 < y < 1$ ）からなり、

前記クラッド層は、前記第1の導電型と異なる第2の導電型を有する $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）

からなることを特徴とする、請求項4記載の化合物半導

体発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記第1の温度は300℃～700℃であり、前記第2の温度は750℃以上である、請求項4または請求項5記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記第1の温度は400℃～600℃である、請求項6記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、化合物半導体発光素子およびその製造方法に関するものであり、特に、GaAs、GaP、InAsまたはInP基板を用いたGaN系の化合物半導体発光素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 図5は、たとえば日経サイエンス1994年10月号、p. 44に記載された、現在市販が開始されているサファイア基板を用いたGaN系の青色および緑色発光素子（LED）の構造を示す断面図である。

【0003】 図5を参照して、この青色および緑色発光素子は、サファイア基板11と、基板11上に形成された窒化ガリウム（GaN）バッファ層12と、GaNバッファ層12上に形成された六方晶のGaNエピタキシャル層13とから構成されたエピタキシャルウェハ上に、クラッド層14、発光層15、クラッド層16およびGaNエピタキシャル層17が順に形成され、GaNエピタキシャル層13、17上には、オーミック電極18、19がそれぞれ形成されている。また、この青色および緑色発光素子において、GaNバッファ層12は、サファイア基板11とGaNエピタキシャル層13との格子定数の差による歪を緩和するために設けられている。

【0004】 図5を参照して、この青色および緑色発光素子は、基板11として絶縁性のサファイアを用いているため、電極を形成して素子を作成する際には、2種の電極を同一面側に形成する必要があることから、フォトリソグラフィによるパターンニングが2回以上必要となり、反応性イオンエッチングによる窒化物層のエッチングを行なう必要もあり、複雑な工程を要する。また、サファイアは硬度が高いため、素子分離の際に取扱いにくいという問題もある。さらに、このサファイアは、劈開ができないため、劈開端面を光共振器とするレーザダイオードに適用できないという、発光素子応用面での問題もあった。

【0005】 また、従来の成長方法では成長温度が高いため、活性層であるInGaN層における高いIn組成比の成長ができないため、青緑色の発光素子を作製することが困難であった。しかも、発光中心として亜鉛（Zn）を入れることが必須要件となるため、発光波長が幅

広くなり、フルカラーディスプレイの表示の性能が劣るなど、素子としての応用面で技術的課題があった。

【0006】そこで、このような欠点を有するサファイアに代えて、導電性のGaAsを基板として使用するという試みがなされている。しかしながら、基板をGaAsに変更すると、サファイア基板を用いた場合と同様の条件では、サファイア基板を用いた場合に匹敵するエピタキシャルウェハを得ることができなかった。

【0007】そのため、GaAsを基板に用いたエピタキシャルウェハの製造に関して、種々の研究が行なわれてきた。

【0008】これらの中で、たとえば、日本結晶成長学会誌Vol. 21 No. 5 (1994) Supplement S409~S414 (以下、「文献1」という) には、図6に示すようなエピタキシャルウェハが開示されている。

【0009】図6を参照して、このエピタキシャルウェハは、GaAs基板21と、この基板21上に形成されたGaAsバッファ層22と、このGaAsバッファ層22の表面を窒化処理することによりヒ素(As)が窒素(N)に置換されて得られたGa_{0.9}N_{0.1}被膜23と、このGa_{0.9}N_{0.1}被膜23上に形成されたGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層24とを備えている。

【0010】また、このエピタキシャルウェハの製造におけるGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層24の形成には、OMVPE法(有機金属気相エピタキシャル成長法)が用いられている。このOMVPE法は、高周波加熱により反応室内の基板のみを加熱しながら、トリメチルガリウム(TMGa)を含む第1のガスとアンモニア(NH₃)を含む第2のガスとを反応室内に導入して、基板上にGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を気相成長させる方法である。

【0011】また、たとえば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 1747~1752 (以下、「文献2」という) には、図7に示すようなエピタキシャルウェハが開示されている。

【0012】図7を参照して、このエピタキシャルウェハは、GS-MBE法(ガスソース分子線エピタキシャル成長法)により予めその表面に立方晶のGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層32が形成された基板31上に、立方晶のGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層33が形成されている。

【0013】このエピタキシャルウェハの製造におけるGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層33の形成には、ハイドライドVPE法(気相エピタキシャル成長法)が用いられている。このハイドライドVPE法は、反応室内に、基板と、Ga金属を入れたソースボートとを設置し、抵抗加熱ヒータにより外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素(HCl)を含む第1のガスとアンモニア(NH₃)を含む第2のガスとを導入して、基板上にGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を気相成長させる方法である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、文献1に開示されたエピタキシャルウェハは、前述のようにOMVPE法によりGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を成長させている。このOMVPE法により、GaAs基板上にGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を成長させる場合には、サファイア基板上に成長させる場合と比べて、膜成長速度が極端に落ちてしまう。具体的には、サファイア基板上へ成膜する場合には約3μm/時間の成膜速度が得られる場合であっても、同条件でGaAs基板上に成膜する場合に

は、成膜速度は約0.15μm/時間まで低下してしまう。そのため、たとえば、このエピタキシャルウェハを発光素子に使用するためには、約4μmの厚さのGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を形成する必要があるが、この方法では、製造に1日近くかかってしまうことになる。そのため、この方法によるエピタキシャルウェハの製造は、低コスト化を図ることができず、工業化に適さないという問題があった。

【0015】また、この方法によれば、Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を成長させる際、処理温度をあまり高温にできない。そのため、得られるGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層の特性の向上に限界があった。

【0016】一方、文献2に開示されたエピタキシャルウェハは、Ga_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層の形成のため、予めその表面にGS-MBE法によりGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層が形成された基板を準備しておくなくてはならない。このGS-MBE法によるGaAs基板上へのGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層の形成は、成長速度が遅く、工業化には適さない。

【0017】また、ハイドライドVPE法を用いているため、複数のソースを必要とするヘテロ成長や多数枚の成長が困難であり、実用化に適する方法といえるものではない。その上、この方法によりエピタキシャルウェハを作製するためには、バッファ層とエピタキシャル層との成長方法が異なるため、反応チャンバが2つ必要となり、成長中断による表面汚染等も問題となる可能性がある。

【0018】さらに、文献2においては、高品質特性のGa_{0.9}N_{0.1}エピタキシャル層を得るための製造条件等については、特に検討されていなかった。

【0019】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、高性能の化合物半導体発光素子およびそれを工業的に製造できる方法を、提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による化合物半導体発光素子は、GaAs、GaP、InAsおよびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板と、基板上に形成された厚さが10nm~80nmのGa_{0.9}N_{0.1}からなるバッファ層と、バッファ層上に形成されたAl_xGa_{1-x}N(ただし、0≤x<1)からなるエピタキシャル層と、バッファ層とエピタキシャル層との界面に位置する不整合面と、エピタキシャル層上に形成さ

れた発光層と、発光層上に形成されたクラッド層とを含んでいる。

【0021】ここで、バッファ層とエピタキシャル層との界面に位置する不整合面としては、たとえば、バッファ層とエピタキシャル層との成長温度の違いによる結晶格子のずれによるもの等が考えられる。なお、この不整合面は、透過電子顕微鏡による素子の断面観察から、バッファ層とエピタキシャル層のコントラストの違いとして観察することができる。

【0022】請求項2の発明による化合物半導体発光素子は、請求項1の発明において、エピタキシャル層は第1の導電型を有する $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなり、発光層は $In_yGa_{1-y}N$ （ただし、 $0 < y < 1$ ）からなり、クラッド層は第1の導電型と異なる第2の導電型を有する $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）からなることを特徴としている。

【0023】ここで、 $In_yGa_{1-y}N$ からなる発光層に Zn 等の発光中心をドーブしない場合、 $0 < y < 0.4$ の範囲では紫色、 $0.4 \leq y < 0.7$ の範囲では青色、 $0.7 \leq y < 0.9$ の範囲では緑色、 $0.9 \leq y < 1$ の範囲では黄色のそれぞれ発光色のバンド端発光、すなわちシャープな発光スペクトルが得られる。

【0024】請求項3の発明による化合物半導体発光素子は、請求項1または請求項2の発明において、バッファ層の厚さは $20\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ である。

【0025】請求項4の発明による化合物半導体発光素子の製造方法は、 $GaAs$ 、 GaP 、 $InAs$ および InP からなる群から選ばれる化合物半導体基板上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、第1の温度で、 GaN からなるバッファ層を形成するステップと、バッファ層上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、第1の温度より高い第2の温度で、 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなるエピタキシャル層を形成するステップと、エピタキシャル層上に発光層を形成するステップと、発光層上にクラッド層を形成するステップとを備えている。

【0026】なお、ガリウムを含む有機金属原料としては、たとえば、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム等が用いられる。

【0027】請求項5の発明による化合物半導体発光素子の製造方法は、請求項4の発明において、エピタキシャル層は第1の導電型を有する $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなり、発光層は $In_yGa_{1-y}N$ （ただし、 $0 < y < 1$ ）からなり、クラッド層は第1の

導電型と異なる第2の導電型を有する $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）からなることを特徴としている。

【0028】請求項6の発明による化合物半導体発光素子の製造方法は、請求項4または請求項5の発明において、第1の温度は $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ であり、第2の温度は 750°C 以上である。

【0029】請求項7の発明による化合物半導体発光素子の製造方法は、請求項6の発明において、第1の温度は $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ である。

【0030】

【作用】この発明による化合物半導体発光素子は、厚さが $10\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ の GaN からなるバッファ層を備えている。

【0031】従来のサファイア基板を用いた青色および緑色発光素子においても、 GaN からなるバッファ層が形成されていたが、このバッファ層は、主としてサファイア基板と GaN エピタキシャル層との格子定数の差による歪を緩和する作用をしていた。これに対して、本願発明におけるバッファ層は、このような歪緩和の作用の他に、耐熱性コーティングとしての作用も兼ね備えている。

【0032】すなわち、 GaN のエピタキシャル成長は、通常 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ という非常に高温で行なう必要があるが、 GaN およびサファイア基板は、 800°C 以上の高温でも熱ダメージを受けることがなかった。しかしながら、 $GaAs$ 、 GaP 、 $InAs$ および InP 基板は、 800°C 以上の高温では As や P の抜けが起こり、基板としての役目を果たせなくなってしまう。このようなことから、 $GaAs$ 、 GaP 、 $InAs$ および InP 基板上に GaN エピタキシャル層を形成するためには、耐熱性コーティングを施す必要がある。本願発明において GaN エピタキシャル層より低温で形成される GaN バッファ層は、このような耐熱性コーティングとして作用するものでもある。

【0033】この GaN バッファ層の厚さは、 $10\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ である。 10 nm より薄いと、エピタキシャル層を形成するための昇温中にバッファ層が部分的に途切れ、この上に形成されたエピタキシャル層が剥れてしまうからである。一方、 80 nm より厚いと、フラットなバッファ層の低温成長に核成長が混ざり、この核を中心にピラミッド状にエピタキシャル層が成長してしまうからである。

【0034】また、この発明に従う化合物半導体発光素子の製造方法によれば、 $GaAs$ 、 GaP 、 $InAs$ および InP からなる群から選ばれる化合物半導体基板上に、 GaN エピタキシャル層の成長温度よりも低い温度で、 GaN バッファ層を形成している。

【0035】そのため、基板結晶がダメージを受けることなく、高品質な立方晶の GaN エピタキシャル層を成

10

20

30

40

50

長させることができる。

【0036】このGa_{0.5}N_{0.5}からなるバッファ層を形成する際の温度は、300℃～700℃が好ましい。300℃より低いと、Ga_{0.5}N_{0.5}からなるバッファ層が成長しないからである。一方、700℃より高いと、基板が熱ダメージを受けて、この上に形成されたエピタキシャル層が剥れてしまうからである。

【0037】また、この発明によれば、Ga_{0.5}N_{0.5}バッファ層およびGa_{0.5}N_{0.5}エピタキシャル層の形成に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法（以下「有機金属クロライド気相エピタキシ成長法」という）が用いられている。この有機金属クロライド気相エピタキシ成長法は、成長速度が速い上に、急峻なヘテロ界面を得ることが可能である。

【0038】さらに、この発明によれば、バッファ層およびエピタキシャル層が同一の有機金属クロライド気相エピタキシ成長法により形成される。そのため、同一チャンバ内で一貫成長させることが可能となる。

【0039】

【実施例】

（実施例1）図1は、この発明による化合物半導体発光素子の一例の構造を示す断面図である。

【0040】図1を参照して、この青色発光素子は、GaAs基板1と、基板1上に形成されたGa_{0.5}N_{0.5}からなるバッファ層2と、バッファ層2上に形成された立方晶のn型Ga_{0.5}N_{0.5}からなるエピタキシャル層3とから構成されたエピタキシャルウエハ上に、In_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる発光層4、p型Ga_{0.5}Nからなるクラッド層5が順に形成されている。また、クラッド層5の上部および基板1の裏面には、電極6、7がそれぞれ形成されている。さらに、バッファ層2とエピタキシャル層3との界面には、不整合面8が位置している。

【0041】次に、このように構成される青色発光素子の製造方法について、以下に説明する。

【0042】図2は、この発明による有機金属クロライド気相エピタキシ成長法を用いたエピタキシャルウエハの製造に用いられる気相成長装置の概略構成を示す図である。図2を参照して、この装置は、第1のガス導入口51と第2のガス導入口52と排気口53とを有する反応チャンバ54と、この反応チャンバ54の外部からチャンバ内全体を加熱するための抵抗加熱ヒータ55とから構成される。

【0043】このように構成される装置を用いて、以下のように青色発光素子の作製を行なった。

【0044】図2を参照して、まず、石英からなる反応チャンバ54内に、H₂SO₄系の通常のエッチング液で前処理された砒化ガリウムGaAs（100）面基板

1を設置した。

【0045】次に、抵抗加熱ヒータ55により外部からチャンバ内全体を加熱して、基板1を500℃に保持した状態で、第1のガス導入口51からIII族原料としてトリメチルガリウム（TMGa）および塩化水素（HCl）をそれぞれ分圧 8×10^{-4} atm、 8×10^{-4} atmで導入し、一方、第2のガス導入口52からはV族原料としてアンモニアガス（NH₃）を分圧 1.6×10^{-1} atmで導入した。このような条件で、15分間エピタキシャル成長させ、厚さ30 nmのn型Ga_{0.5}Nからなるバッファ層2を形成した。このバッファ層2を介在させることにより、その上に形成されるエピタキシャル成長層の結晶性を、格段に向上させることができた。

【0046】次に、このようにn型Ga_{0.5}Nからなるバッファ層2が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により750℃～800℃まで昇温した後、TMGa、HCl、NH₃の分圧をそれぞれ 8×10^{-4} atm、 8×10^{-4} atm、 1.6×10^{-1} atmという条件で、60分間エピタキシャル成長させた。

【0047】その結果、バッファ層2上に、厚さ2 μmの鏡面状のn型Ga_{0.5}Nエピタキシャル層3が形成された。

【0048】次に、このようにバッファ層2およびエピタキシャル層3が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により500℃～700℃の範囲に降温した後、TMGa、トリメチルインジウム（TMIn）、HClおよびNH₃を、TMInの分圧がTMGaの分圧の10倍となる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0049】その結果、エピタキシャル層3上に、In_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる発光層4が形成された。

【0050】次に、n型Ga_{0.5}Nからなるエピタキシャル層3を形成した条件に戻し、同様にp型Ga_{0.5}Nからなるクラッド層5を形成した。

【0051】なお、Ga_{0.5}N層のドーパントとしては、n型についてはSiまたはSを、p型についてはMgを用いた。また、InGa_{0.5}N層のドーパントとしては、n型についてはSiまたはSを、p型としてはZnを用いた。

【0052】次に、クラッド層5上および基板1の裏面に、電極6、7をそれぞれ形成し、青色発光素子を完成した。

【0053】このようにして得られた青色発光素子は、高性能を示すことが確認された。また、TMInの分圧がTMGa分圧の20倍となるように調整した場合には、他の条件は全く同様にして、In_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる発光層4が形成された。ただし、発光層にはドーピングを行なわなかった。この結果、上記のIn_{0.2}Ga_{0.8}Nを発光層とした素子よりもより波長純度の良い青色発光素子が得られた。

【0054】さらに、TMInの分圧がTMGaの分圧の50倍となるように調整し、かつ、基板温度を450℃～650℃の範囲に調整した場合には、他の条件は全く同様にして、In_{0.5}Ga_{0.5}Nからなる発光層4が形成された。ただし、In_{0.5}Ga_{0.5}Nにはドーピングを行なわなかった。その結果、波長純度の良い緑色発光素子が得られた。

【0055】(実施例2) 実施例1と全く同様に、GaAs(100)面基板1上に、厚さ30nmのn型GaNからなるバッファ層2を形成した。

【0056】次に、このようにバッファ層2が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により800℃～850℃の範囲に昇温した後、TMGa、トリメチルアルミニウム(TMAI)、HCl、NH₃を、TMGaとTMAIの分圧比が等しくなる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0057】その結果、バッファ層2上に、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるエピタキシャル層3が形成された。

【0058】次に、このようにバッファ層2およびエピタキシャル層3が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により500℃～700℃の範囲に降温した後、TMGa、TMIn、HClおよびNH₃を、TMInの分圧がTMGaの分圧の10倍となる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0059】その結果、エピタキシャル層3上に、In_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる発光層4が形成された。

【0060】次に、n型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nからなるエピタキシャル層3を形成した条件に戻し、同様にp型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nからなるクラッド層5を形成した。

【0061】なお、AlGaN層のドーパントとしては、n型についてはSiまたはSを、p型についてはMgを用いた。また、InGaN層のドーパントとしては、n型についてはSiまたはSを、p型としてはZnを用いた。

【0062】次に、クラッド層5上および基板1の裏面に、電極6、7をそれぞれ形成し、青色発光素子を完成した。

【0063】このようにして得られた青色発光素子は、高性能を示すことが確認された。また、TMInの分圧がTMGaの分圧の20倍となるように調整した場合には、他の条件は全く同様にして、In_{0.5}Ga_{0.5}Nからなる発光層4が形成された。ただし、発光層にはドーピングを行なわなかった。この結果、上記のIn_{0.2}Ga_{0.8}Nを発光層とした素子よりもより波長純度の良い青色発光素子が得られた。

【0064】さらに、TMInの分圧をTMGaの分圧の50倍となるように調整し、かつ、基板温度を450℃～650℃の範囲に調整した場合には、他の条件は全く同様にして、In_{0.5}Ga_{0.5}Nからなる発光層4が

形成された。ただし、In_{0.5}Ga_{0.5}Nにはドーピングを行なわなかった。この結果、波長純度の良い緑色発光素子が得られた。

【0065】(比較例1) GaNからなるバッファ層の有無によるAl_xGa_{1-x}N(ただし、0≤x<1)からなるエピタキシャル層の特性の差異について調べるため、GaAs基板1上に、直接Al_xGa_{1-x}N(ただし、0≤x<1)からなるエピタキシャル層を成長させた。なお、エピタキシャル層の成長条件は、実施例1と同様とした。

【0066】その結果、実施例のようにGaNからなるバッファ層を設けない場合には、GaAs基板表面が高温によりダメージを受けて凹凸ができ、その上に形成されたエピタキシャル層は基板から剥れてしまっている様子が観察できた。

【0067】また、バッファ層の有無による特性の差異を比較するため、前述の実施例1とこの比較例1で得られたエピタキシャルウェハについて、表面粗さ計によるAl_xGa_{1-x}Nエピタキシャル層表面の凹凸の測定、X線回折およびPL測定の結果を比較した。

【0068】その結果、エピタキシャル層表面の凹凸については大きな差が見られ、GaNからなるバッファ層を設けることにより著しく表面ホモロジが改善されることがわかった。また、X線回折、PL測定の結果についても、バッファ層を設けた実施例についてのみ、非常にシャープなピークが観察された。

【0069】(実施例3) GaNバッファ層の最適厚さを検討するため、GaAs基板1上に種々の厚さのGaNバッファ層を形成し、この上にGaNエピタキシャル層を成長させて、得られたGaNエピタキシャル層の特性を比較した。

【0070】なお、GaNバッファ層およびGaNエピタキシャル層の成長条件は、実施例1と同様とした。

【0071】図3は、GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層のX線ピークの半値幅(FWHM)との関係を示す図である。図3において、横軸はGaNバッファ層の厚さ(nm)を示し、縦軸はX線ピークの半値幅(FWHM)(分)を示している。

【0072】また、図4は、GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層の表面凹凸との関係を示す図である。図4において、横軸はGaNバッファ層の厚さ(nm)を示し、縦軸は表面凹凸(μm)を示している。なお、表面凹凸とは、凸部最上点と凹部最下点の差である。

【0073】図3および図4より明らかなように、バッファ層の厚さが薄すぎても厚すぎても、その上に成長するGaNエピタキシャル層の結晶特性は低下してしまう。そのため、GaNバッファ層の厚さとしては10nm～80nmが好ましく、さらに好ましくは20nm～60nmであると良いことがわかる。

11

【0074】なお、GaAs基板の代わりに、GaP、InAsまたはInP基板を用いた場合にも、同様の効果が得られることが確認された。

【0075】また、III族原料としては、TMGaの代わりにトリエチルガリウム（TEGa）を用いた場合にも、同様の効果が得られることが確認された。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、GaAs、GaP、InAsまたはInP基板を用いて、高性能のエピタキシャルウェハを、低コストで簡単に製造することができる。

【0077】また、この発明による方法は、工業的生産に対しても十分に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による化合物半導体発光素子の一例の構造を示す断面図である。

【図2】この発明による有機金属クロライド気相エピタキシ成長法を用いた化合物半導体発光素子の製造に用いられる気相成長装置の概略構成を示す図である。

【図3】GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層のX線ピークの半値幅（FWHM）との関係を示す図である。

12

【図4】GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層の表面凹凸との関係を示す図である。

【図5】従来の青色発光素子の一例の構造を示す断面図である。

【図6】従来のエピタキシャルウェハの一例の構造を示す断面図である。

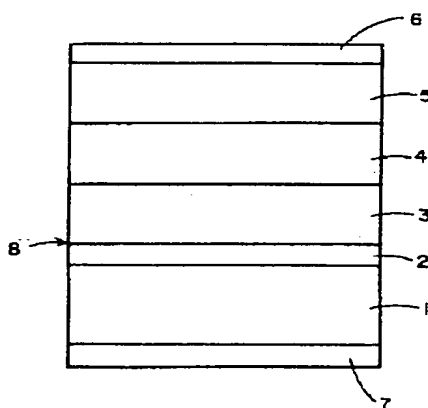
【図7】従来のエピタキシャルウェハの他の例の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

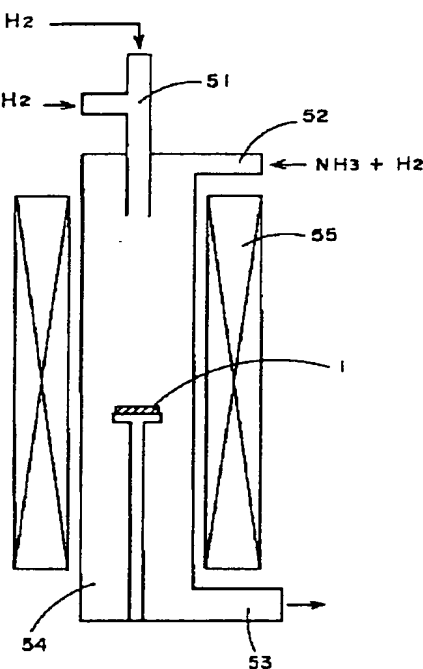
- 10 1 基板
- 2 バッファ層
- 3 エピタキシャル層
- 4 発光層
- 5 クラッド層
- 6, 7 電極
- 8 不整合面
- 51 第1のガス導入口
- 52 第2のガス導入口
- 53 排気口
- 54 反応チャンバ
- 55 抵抗加熱ヒータ

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

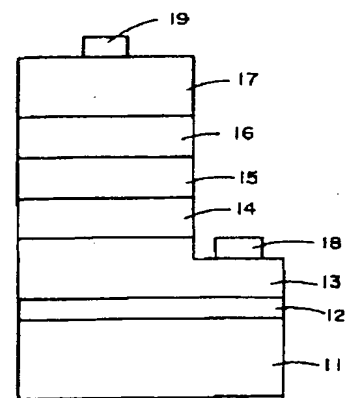
【図1】



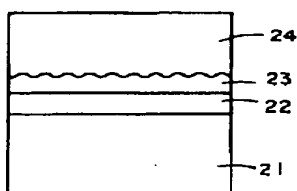
【図2】



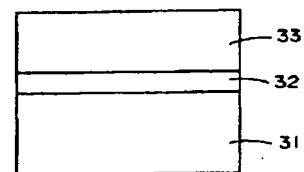
【図5】



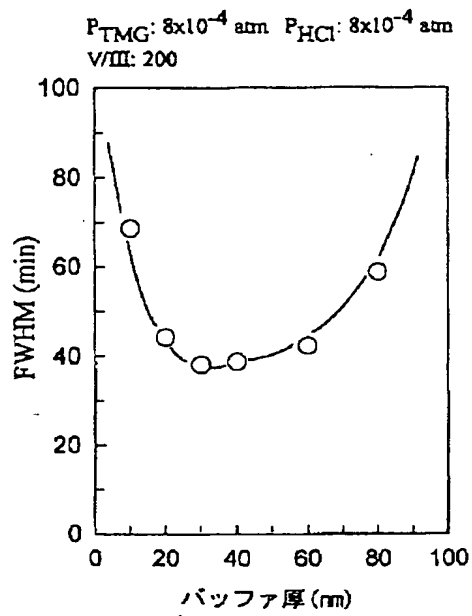
【図6】



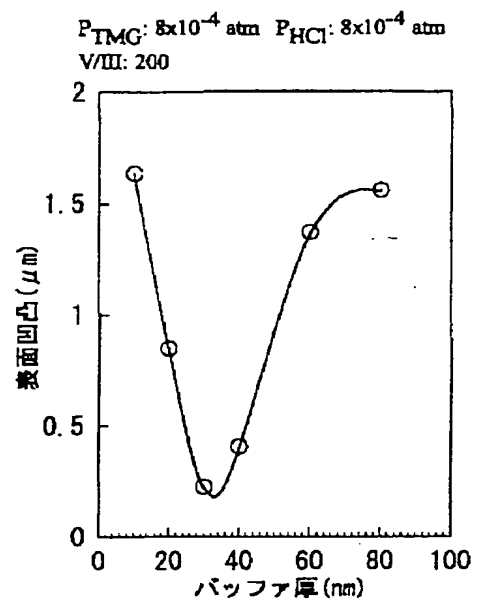
【図7】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 関 壽
東京都八王子市南陽台3-21-12

(72)発明者 瀬瀬 明伯
東京都府中市幸町2-41-13